

(51) Int. Cl. ⁷	FI	特許出願公開番号
H01J 49/42	H01J 49/42	5C038
G01N 27/62	G01N 27/62	L
		C
		X
		A
30/72	30/72	
審査請求 未請求	請求項の数 10	OL (全 14 頁)
		最終頁に続く

(21) 出願番号	特開平11-39747	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所
(22) 出願日	平成11年2月18日 (1999.2.18)	(72) 発明者	▲吉▼成 清美 東京都千代田区神田蔵前4丁目6番地 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 (72) 発明者 小瀬 祥一 茨城県日立市大みか町八丁目802番地 株 式会社日立製作所計測器事業部内 (74) 代理人 100068504 弁護士 小川 勝男

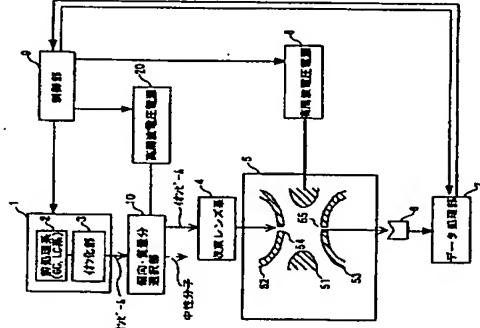
(54) 【発明の名称】 イオントラップ型質量分析装置およびイオントラップ質量分析方法

(57) 【要約】

【課題】 質量分析すべき試料イオンの濃度を高めて、高分解能に、かつ、より高いS/N比で、質量分析を行うことができるイオントラップ型質量分析装置およびイオントラップ質量分析方法を提供する。

【解決手段】 イオントラップ型質量分析部5で質量分析を行う前に、偏向・質量選択部10の偏向四重極電極系11で、不要なイオンや中性分子を除去する。偏向四重極電極系11は4本の棒電極15を有し、各棒電極15は各電極間距離が一定であるように同じ方向に同底面湾曲している。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオンビームを四重極電界によって捕捉し、捕捉されたイオンを質量分離するイオントラップ型質量分析部とを有するイオントラップ型質量分析装置において、

イオン化された試料を含むイオンビームを偏向し、かつ、イオンの質量を選択する偏向・質量分離選択部を、前記イオントラップ型質量分析部の前段に備え、

前記偏向・質量分離選択部で選択されたイオンを含むイオンビームが前記イオントラップ型質量分析部に供給されることを特徴とするイオントラップ型質量分析装置。

【請求項2】 前記偏向・質量分離選択部は、4つの棒電極を有し、4つの前記棒電極は同じ方向に湾曲していることを特徴とする請求項1のイオントラップ型質量分析装置。

【請求項3】 前記棒電極に高周波電圧を印加する高周波電源を有することを特徴とする請求項2のイオントラップ型質量分析装置。

【請求項4】 前記高周波電圧は、高周波電圧と直流電圧との重畳電圧であることを特徴とする請求項3のイオントラップ型質量分析装置。

【請求項5】 前記高周波電圧は、周波数の異なる2つの高周波電圧の重畳電圧であることを特徴とする請求項3のイオントラップ型質量分析装置。

【請求項6】 前記偏向・質量分離選択部は、前記イオンビームを偏向する偏向電極と、

4つの平行な棒電極とを有することを特徴とする請求項1のイオントラップ型質量分析装置。

【請求項7】 前記偏向電極は、湾曲した八重極電極であることを特徴とする請求項6のイオントラップ型質量分析装置。

【請求項8】 前記偏向・質量分離選択部は、4つの平行な棒電極を複数組有し、

各組の電極間の中心軸が交差するように、各組が直列に配置されたことを特徴とする請求項1のイオントラップ型質量分析装置。

【請求項9】 四重極電界によってイオンビームを捕捉する捕獲ステップと、

捕捉されたイオンを質量分離するステップを有するイオントラップ質量分析方法において、

イオン化された試料を含むイオンビームを偏向し、かつ、イオンの質量を選択する偏向選択ステップで、前記偏向選択ステップの後に、前記偏向選択ステップで選択された前記イオンを含むイオンビームが、前記捕獲ステップで捕獲されることを特徴とするイオントラップ質量分析方法。

【請求項10】 前記偏向選択ステップは、同じ方向に湾曲している4つの棒電極に、選択すべきイオンの質量数対電荷比に基づいて高周波電圧を印加するステップを有し、

前記イオンビームは4つの前記棒電極間を通過することとを特徴とする請求項9のイオントラップ質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、イオン化された試料分子と試料をイオントラップ電極間に供給して、高感度でイオンの質量を分析するイオントラップ型質量分析装置およびイオントラップ質量分析装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 混合物試料を質量分析する場合、混合物試料を成分分離する前処理系と、質量分析器とを結合させることにより、より高精度な分析が可能となる。通常、前処理系としてガスクロマトグラフや液体クロマトグラフなどが用いられる。前処理系はガスクロマトグラフや液体クロマトグラフでは、固定相をつめたカラム中に、ガスクロマトグラフの場合は中性ガス、液体クロマトグラフの場合は溶媒とともに混合物試料を流し、固定相に対する吸着力の違いにより混合物試料を分離していき、ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフ等の前処理系で成分分離された試料は、イオントラップ型質量分析器に流入する前にイオン化される。このとき、溶媒分子も同時にイオン化されるが、中にはイオン化されず中性状態のまま存在するものも生じる。中性状態の溶媒分子は検出時のノイズの原因となるため、除去する必要がある。

【0003】 特開平5-325882 号公報や特開平7-86894 号公報は、偏向電極を用いて、溶媒分子と試料が含まれるイオンビームを偏向して質量分析器に供給し、偏向されない中性分子は取り除くことを記載する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来技術の偏向電極を用いて中性分子とイオンとを分離することはできるが、イオンの質量選択性は高く、イオン化された溶媒分子は取り除くことができない。

【0005】 従来のイオントラップ型質量分析装置の場合、イオン化された溶媒分子と試料が一緒にイオントラップ電極間に捕捉されるので、イオントラップ電極間の空間のイオンの密度が大きくなりすぎて、分解能が低下したり、マスシフトが発生したりして分析性能が低下することがある。分析性能を維持して質量分析するために、イオントラップ電極間に捕捉できるイオンの数に限界があり、1度に多量の試料を質量分析することはできない。特に、前処理系として液体クロマトグラフを用いる場合、イオン化される溶媒分子の数は、試料イオン数の約3～5桁多くなるため、溶媒イオンがイオントラップ電極間に捕捉されたイオンの多数を占めて、質量分析に必要な量の試料イオンがイオントラップ電極間に供給できなくなる問題が生じる。

【0006】 イオン化された溶媒分子と試料をイオン

ラップ電極間に供給した後すぐに、不要な溶媒イオンを質量分離してイオントラップ電極間から除去してもよいが、この場合、不安定化した大量の溶媒イオンが電極の支柱などに付着し、イオントラップ電極間の電界を歪めて分析性能を低下させることも考えられる。

【0007】本発明の目的は、質量分析すべき試料イオンと中性粒子を除去でき、かつ、より高いS/N比で、質量分析を行うことができるイオントラップ型質量分析装置およびイオントラップ質量分析法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の形態は、イオン化された試料を含むイオンビームを偏向し、かつ、イオンの質量を選択する偏向・質量分離選択部が、イオントラップ型質量分析部の前段に備えられ、偏向・質量分離選択部で選択されたイオンを含むイオンビームが、イオントラップ型質量分析部に供給され、かつ、イオン化された試料と中性粒子が分離され、かつ、質量選択されるが、中性粒子は入射した方向へ直進するから、選択されたイオンと中性粒子とが分離される。選択されたイオンを含むイオンビームのみが、イオントラップ型質量分析部に供給される。イオントラップ型質量分析部で質量分析されるべき試料イオンの濃度を高めることができるので、多量の不要なイオンによる低分解能及び中性粒子によるノイズの発生などの悪影響を受けずに、より高分解能に、かつ、より高いS/N比で、質量分析を行うことができる。

【0009】また、偏向・質量分離選択部が、同じ方向に湾曲している4つの棒電極を有することにより、棒電極間には、棒電極の湾曲に沿って、湾曲した四重極電界が形成される。偏向・質量分離選択部に供給されたイオンビームは、棒電極の湾曲に沿って四重極電界を移動し、かつ、質量選択されるが、中性粒子は入射した方向へ直進するから、選択されたイオンと中性粒子とを分離することができる。

【0010】また、棒電極には高周波電圧から高周波電圧を加し、棒電極間に四重極電界を形成する。高周波電圧が直流成分を持たないものである場合は、交流電圧の振幅および周波数に基づいて求められる質量数対電荷比以下のイオンが棒電極間から除去される。高周波電圧が直流成分と交流成分を有する場合は、直流電圧の大きさと交流電圧の振幅および周波数に基づいて求められる質量数対電荷比の範囲のイオンが棒電極間から除去される。高周波電圧が2つの交流成分を有する場合は、質量分析すべきイオンの質量範囲に点在する不要イオンを排除することができる。

【0011】また、偏向電極でイオンビームを偏向して中性粒子を除去でき、4つの平行な棒電極でイオンを選

択してもよい。例えば、偏向電極として湾曲した八重極電極を用いると、八重極電極はイオン輸送の安定性に優れているため、イオンビームの偏向によるイオン損失を少なくでき、より高感度の質量分析ができる。

【0012】また、4つの平行な棒電極の組を複数用いて、各電極間の中心軸が交差するように直列に配置すれば、各組の間でイオンビームが偏向される中性粒子を除去でき、各組でイオンを選択したり、不要なイオンを除去したりして、選択すべき質量範囲が不連続である場合も、不要なイオンと中性粒子を除去することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】(実施例1) 本発明の第1の実施例であるイオントラップ型質量分析装置を説明する。図1は、本実施例のイオントラップ型質量分析装置の概略図である。本実施例のイオントラップ型質量分析装置は、イオントラップ型質量分析部5で質量分析を行う前に、偏向・質量選択部10で、不要なイオンや中性粒子を除去して、質量分析すべき試料イオンの濃度を高めることにより、高分解能、高S/N比の分析結果を得ようとするものである。

【0014】本実施例のイオントラップ型質量分析装置は、質量分析の対象である混合物試料を成分分離するガスクロマトグラフ(GC)や液体クロマトグラフ(LC)等の前処理系2、成分分離された試料と溶媒をイオン化するイオン化部3、溶媒分子と試料が含まれるイオンビームから不要なイオンや中性粒子を除去する偏向・質量選択部10、偏向・質量選択部10から供給されたイオンビームを収束する集束レンズ系4、集束レンズ系4を通過したイオンビームに含まれる試料イオンの質量分離を行うイオントラップ型質量分析部5、イオントラップ型質量分析部5で質量分離されたイオンを検出す検出器6、検出されたイオンの電荷と数を処理するデータ処理部7、偏向・質量選択部10用の高周波電圧電源0、イオントラップ型質量分析部5用の高周波電圧電源8、およびこれらの動作を制御する制御部9を有する。【0015】はじめに、イオントラップ型質量分析部5について説明する。図2に、イオントラップ型質量分析部5を示す。イオントラップ型質量分析部5は、リング電極51とそれを挟むように向かい合わせて2つのエンドキャップ電極52及び53から成る。各電極間に高周波電圧電源8から直流電圧Uと高周波電圧VcosΩtが印加されて、電極間の空間に四重極電界がつくられる。【0016】偏向・質量選択部10において偏向、質量分離され、集束レンズ系4を通過したイオンビームは、エンドキャップ電極52の中心口13を通り、リング電極51とエンドキャップ電極52、53の間に供給されて、四重極電界によって捕捉される。

【0017】この四重極電界に捕捉されたイオンの軌道の安定性は、(1)式のa値およびq値によって定まる。a値およびq値は、リング電極内径r₀と、電極に

印加される直流電圧U、高周波電圧の振幅V、高周波電圧の角周波数Ω、および、イオンの質量対電荷比m/Zで与えられる。ここで、Zはイオンの価数、mは質量、

$$a = \frac{8eU}{r_0^2 \Omega^2} \cdot \frac{Z}{m}, \quad q = \frac{4eV}{r_0^2 \Omega^2} \cdot \frac{Z}{m} \quad \dots (1) \text{式}$$

【0019】イオントラップ電極間に供給された各イオンは、それぞれ質量対電荷比m/Zに応じて(a, q)の値を持つ。

【0020】図3に、イオントラップ電極間の空間でイオンが安定軌道をもち、a, qの範囲(安定領域)を示す。

【0021】高周波電圧VcosΩtのみがリング電極51に印加されると、直流電圧U=0で各イオンのa値は0になるから、各イオンは安定領域のうちa=0であるq軸上に位置することになる。各イオンは、質量対電荷比m/Zの値が大きいのから小さいもの順にq軸上のq=0からq=0.908までの範囲に位置する。安定領域のq軸上に位置する全てのイオンが、電極間の空間で安定に振動し電極間に捕捉される。その後、質量分離されたイオンは、エンドキャップ電極53の中心口155を通過して検出器6で検出され、最終的な分析結果としてマススペクトルが得られる。

【0022】次に、偏向・質量選択部10について説明する。

【0023】図4に、偏向・質量選択部10の偏向四重極電極系11を示す。偏向四重極電極系11は、4本の棒電極12a, 12b, 12cおよび12dを有し、各棒電極12は各電極間距離が一定であるように同じ方向に同程度湾曲している。4本の棒電極12は、偏向四重極電極系11へのイオンが入射する方向と偏向四重極電極系11からイオンが射出する方向がほぼ平行となるように、ゆるいS字形状に湾曲している。4本の棒電極12には、隣り合う棒電極で符号の異なる直流電圧U₀と高周波電圧V₀cosΩ₀tとの重畳電圧(±(U₀+V₀cosΩ₀t))が印加される。

【0024】棒電極12に印加する電圧は制御部9で制

$$a_0 = \frac{8eU_0}{r_0^2 \Omega_0^2} \cdot \frac{Z}{m}, \quad q_0 = \frac{4eV_0}{r_0^2 \Omega_0^2} \cdot \frac{Z}{m} \quad \dots (2) \text{式}$$

【0029】棒電極15間に供給された各イオンは、それぞれ質量対電荷比m/Zに応じて(a₀, q₀)の値を持つ。

【0030】図6に、棒電極14間をイオンが安定に通過するときのa₀, q₀の範囲(安定透過領域)を示す。各イオンは(a₀, q₀)の値によって図6のa₀-q₀平面上に位置し、安定透過領域のイオンは棒電極14間を安定に通過するが、安定領域外のイオンは軌道が不安定化し、棒電極14間を通過できない。

【0031】高周波電圧±V₀cosΩ₀tのみを四重極電

eは素電荷を表す。

【0018】

【数1】

$$\dots (1) \text{式}$$

御される。このとき、4本の棒電極12に印加する高周波電圧±V₀cosΩ₀tの周波数は、イオントラップ型質量分析部5のリング電極51に印加する高周波電圧VcosΩtの周波数と理論的には異なってもよい。しかし、イオントラップ型質量分析部5のリング電極51に印加する高周波電圧の周波数と4本の棒電極12に印加する高周波電圧の周波数が、同じ、あるいは整数倍、整数分の1倍等設定すれば、リング電極51に印加する電圧を分岐して、偏向四重極電極系11にも印加できるため、高周波電圧電源の増設を回避できる。

【0025】偏向四重極電極系11の4本の棒電極15によって、不要なイオンや中性粒子を除去することができ、その原理を以下で説明する。

【0026】まず、図5に示すような、四重極電極系13の平行な4本の棒電極14間にできる基本的な四重極電界で、イオンの質量選択ができることを説明する。4本の棒電極14a, 14b, 14cおよび14dは、湾曲していない点のみが偏向四重極電極系11の4本の棒電極12と異なるだけで、電極間の距離および印加される電圧は同じである。4本の棒電極14に電圧を印加すると、棒電極14間には四重極電界を安定に通過するか否かは、(2)式で与えられるa値およびq値によって定まる。a値およびq値は、4本の棒電極14が作る四角形対角線上にある2本の電極間の距離の半値r₀と、棒電極14に印加される直流電圧U₀、高周波電圧の振幅V₀とその角周波数Ω₀、更に、イオンの質量対電荷比m/Zによって与えられる。ここで、Zはイオンの価数、mは質量、eは素電荷を表す。

【0028】

【数2】

極に印加すると、U₀=0で各イオンのa₀値は0になるから、各イオンは安定領域のうちa₀=0であるq₀軸上に位置することになる。各イオンは、質量対電荷比m/Zの値が大きいのから小さいもの順に、q₀=0からq₀が大きくなる方向へ、q₀軸上に位置する。q₀軸上の安定領域はq₀=0からq₀=0.908までの範囲であるから、q₀=0.908以上のq₀値をもつイオン、すなわち、a₀=0.908に相当する質量数対電荷比以下の質量数対電荷比m/Zを持つイオンは、全て棒電極14間を通過できない。

【00332】したがって、不要なイオンの q_0 の値が安定透過領域外になるように棒電極14に印加する電圧 $V_0 \cos \theta_0 t$ を調整することにより、不要イオンを除去できる。このように、四重棒電極系13の棒電極14に印加する電圧 $\pm V_0 \cos \theta_0 t$ を調整することにより、イオンの質量対電荷比 m/Z に応じて選択的に棒電極間を透過させることができる。

【00333】本実施例でも、図4に示す棒電極12に印加する電圧 $\pm V_0 \cos \theta_0 t$ を調整して、上述したのと同様なイオンの質量選択を行うことができる。また、偏向四重棒電極系11の棒電極12間にできる四重棒電極系は、湾曲した棒電極12に沿って湾曲している。選択されたイオンは湾曲した四重棒電極系で偏向され、棒電極12間を沿って移動し、偏向四重棒電極系11から出射されるが、中性分子は入射した方向へ直進するから、選択されたイオンと分離される。したがって、中性分子が除去されて、選択されたイオンのみが、イオントラップ型質量分析部5に輸送される。

【00334】図7に、溶媒分子が9.0amu以下で、9.0amu以下の質量数のイオンを不要イオンとした場合の偏向四重棒電極系11でのイオンの軌道解析の例を示す。不要な9.0amuのイオンの (a_0, q_0) を、図8の $(0, 0.908)$ に相当するように、高周波電圧 $\pm V_0 \cos \theta_0 t$ を設定した。

【00335】図7の解析結果によると、9.0amu以下の不要イオンは不安定となり偏向四重棒電極系11から除去されるが、それより高質量数イオンに対しては安定に通過している。また、安定に通過したイオン軌道の中心軸は、湾曲した棒電極12の形状に沿って曲っており、安定に通過したイオンはイオントラップ型質量分析部5へ進入できる。しかし、中性分子は四重棒電極系で偏向されずに直進するから、イオントラップ質量分析部5へ進入できない。

【00336】従って、本実施例のイオントラップ型質量分析装置によれば、偏向四重棒電極系11で不要なイオンや中性分子を除去して、質量分析すべき試料イオンの高質量を高めることができるので、多量の不要なイオンによる低分解能化及び中性分子によるノイズの発生などの悪影響を受けずに、より高分解能に、かつ、より高いS/N比で、質量分析を行うことができる。

【00337】また、本実施例で説明した偏向四重棒電極系11では、イオンビームが偏向四重棒電極系11を通過する前後で、ビーム進行方向がほぼ平行であるので、図9に示すように、イオン源からイオンが入射してくる方向とイオントラップ型質量分析部5のエンドキャップ電極52、53の軸とが一致している既存の装置に對し、軸とずれずらで容易に対応可能である。

【00338】(実施例2) 次に、本実施例の第2の実施例について説明する。本実施例では、偏向・質量選択部1

0の偏向四重棒電極系11において、図10に示すように、イオンビームの入射方向と出射方向が異なるように湾曲させた棒電極15を用いた。ただし、棒電極15は電極間距離が変わらないように、かつ、イオンビームの入射方向と出射方向が約90°をなすように棒電極12を湾曲させてある。このように棒電極12を湾曲させてあると、さまざまな角度をもって偏向四重棒電極系11に入射して来る中性分子に対しては、選択されたイオンと分離することができる。

【00339】本実施例によれば、中性分子をより除去することができ、より高分解能に、かつ、より高いS/N比で、質量分析を行うことができる。

【00340】(実施例3) 本発明の第3の実施例について説明する。本実施例では、図11に示すように、偏向四重棒電極系11の棒電極12に印加する電圧を、高周波電圧 $V_0 \cos \theta_0 t$ ばかりでなく直流電圧 U_0 ($U_0 \neq 0$)も印加する。(2)式により、イオンの (a_0, q_0) 点も、図12の $a_0 = 2U_0 q_0 / V_0$ の直線上に並び、この $a_0 = 2U_0 q_0 / V_0$ の直線と安定透過領域が重なる領域内に相当するイオンのみが安定に四重棒電極系内を通過し、それ以外のイオンは軌道が不安定化して除去される。安定に四重棒電極系内を通過したイオンの質量範囲を M_1 [amu] とすると、イオントラップ型質量分析部5で最終的に得られるマススペクトルは、図13に示されるように、 M_1 [amu] $\sim M_2$ [amu] の範囲内に限られる。

【00341】したがって、質量分析すべきイオンの質量範囲が分かっている場合は、上限値および下限値に対応する (a_0, q_0) が安定領域にあるように、棒電極12に印加する電圧 $(U_0 + V_0 \cos \theta_0 t)$ を調整すればよい。

【00342】また、図14に示すように、 $a_0 = 2U_0 q_0 / V_0$ の直線が安定透過領域の頂点付近を横切るように、 $U_0 + V_0 \cos \theta_0 t$ を調整する。このように棒電極12に電圧を印加すると、図14で安定透過領域の頂点付近に相当する質量対電荷比 M_0 を持つイオンが四重棒電極間を安定透過し、それ以外の全てのイオンは除去される。また、第1の実施例と同様に、偏向四重棒電極系11から中性分子が除去される。したがって質量対電荷比 M_0 を持つイオンのみが、イオントラップ型質量分析部4内に入射され、イオントラップ電極間にトラップされて安定振動することになる。

【00343】本実施例によれば、第1の実施例による効果に加え、イオンの選択範囲をより限定できるため、より高分解能に、かつ、より高いS/N比で、質量分析を行うことができる。

【00344】(実施例4) 次に、本発明の第4の実施例であるイオントラップ型質量分析装置について説明する。図15に、本実施例のイオントラップ型質量分析装置の概略図を示す。本実施例のイオントラップ型質量分

析装置は、偏向四重棒電極系11用の補助交流電圧電圧21を設け、偏向四重棒電極系11の棒電極15に $V_0 \cos \theta_0 t + v' \cos \omega_0 t$ を印加することで、第1の実施例のイオントラップ型質量分析装置(図1)と異なる。補助交流電圧電圧21は、制御部9によって制御される。

【00345】四重棒電極系内でもイオントラップ電極内と同様、イオンの質量対電荷比の値によって固有運動周波数が異なる。よって、図16に示すように、棒電極12に補助交流電圧 $\pm v' \cos \omega_0 t$ を印加し、棒電極12間に補助交流電圧を生成することによって、特定のイオンを共振状態にし、棒電極12間から除去することができる。例えば、図17に示すように、質量分析すべきイオンの質量範囲内に、不要イオン($M = M_s$)が点在する場合に、この不要イオン($M = M_s$)のみが共振するよう補助交流電圧 $\pm v' \cos \omega_0 t$ を調整すれば、この不要イオンを排除することができる。

【00346】(実施例5) 次に、本発明の第5の実施例について説明する。本実施例では、偏向・質量選択部10に図18に示す四重棒電極系13と、四重棒電極系13の入射口に設置された減速電極31および収束レンズ系32を用いる。四重棒電極系13は、第1の実施例の図5で説明した平行な4本の棒電極14を有する。

【00347】棒電極15の中心軸に交差するようにイオンを入射させると、減速電極31と収束レンズ系32によってイオンビームが減速・収束される。減速・収束されたイオンビームは、棒電極14間に入り、選択されたイオンが四重棒電極系13を通過する。中性粒子は、減速電極31と収束レンズ系32の影響を受けずに直進するので、四重棒電極系13から除去される。

【00348】本実施例によれば、4本の棒電極14と減速電極31、収束レンズ系32を設け、四重棒電極系13の軸と交差するようにイオンビームを入射するだけでイオンの質量を選択できるため、偏向・質量選択部10を容易に製作できる。

【00349】(実施例6) 次に、本発明の第6の実施例について説明する。本実施例では、偏向・質量選択部10に、図19に示すように、四重棒電極系13と四重棒電極系13の入射口に設置された偏向電極33および収束レンズ系32を用いる。四重棒電極系13は、平行な4本の棒電極14を有する。

【00350】偏向電極33にイオンを入射させると、偏向電極33がつくる偏向電界によってイオンビームが偏向され、収束レンズ系32で集束される。偏向されたイオンビームは、棒電極15間に入り、選択されたイオンが四重棒電極系13を通過する。中性粒子は、偏向電極33がつくる偏向電界の影響を受けずに直進するので、四重棒電極系13から除去される。また、図20に示すように、偏向電極33および収束レンズ系32を四重棒電極系13の出射口に設置してもよい。四重棒電極系1

3の棒電極14間に入射したイオンは、棒電極14間で質量選択され、その後、偏向電極33で中性分子が除去される。

【00351】本実施例によれば、平行な4本の棒電極14と、偏向電極33および収束レンズ系32を用いることができるため、偏向・質量選択部10を容易に製作できる。

【00352】(実施例7) 次に、本発明の第7の実施例について説明する。本実施例では、偏向・質量選択部10に四重棒電極系13と、偏向四重棒電極系34などの多重棒電極を用いる。本実施例では、質量選択性が優れた四重棒電極系13でイオンビームの質量を選択し、偏向四重棒電極系34で図21に示すように湾曲させ、イオンビームを偏向させる。偏向四重棒電極系34はイオン軌道の安定性に優れているため、電極の湾曲などにもイオンは追従して安定に偏向する。また、図22に示すように、四重棒電極系13での質量選択と偏向四重棒電極系34でのビーム偏向の順序が逆でもよい。

【00353】本実施例によれば、四重棒電極系13でイオンビームを質量選択し、偏向四重棒電極系34でイオンビームを安定に偏向させることにより、イオンビームの偏向によるイオン損失を少なくして、より高感度の質量分析ができる。

【00354】(実施例8) 次に、本発明の第8の実施例について説明する。本実施例では、図23に示すように、偏向・質量選択部10に、平行な4本の棒電極14から成る四重棒電極系13を複数用いる。各四重棒電極系13は、それぞれの中心軸が交差するように設置されている。イオンビームは、各四重棒電極系13で質量選択され、隣り合う四重棒電極系13との間で偏向される。隣り合う四重棒電極系13との間で中性分子が除去される。

【00355】また、各四重棒電極系13で異なる不要イオンを除去することもでき、より限定した質量対電荷比の範囲のイオンを選択できる。例えば、試料中に、不要なイオンとして、質量対電荷比 M_1 が M_1 以下であるイオン、 M_2 ($M_1 < M_2$) であるイオン、および、 M_3 ($M_1 < M_3$) であるイオンが含まれている場合、四重棒電極系25-aで、 M_1 以下の質量対電荷比のイオンを除去し、四重棒電極系25-bに補助交流電圧を印加して、 $M = M_2$ の質量対電荷比のイオンを除去し、そして、四重棒電極系25-cに補助交流電圧を印加して、 $M = M_3$ の質量対電荷比のイオンを除去すればよい(図24参照)。各四重棒電極系13で異なる不要イオンを除去するためには、各四重棒電極系13で棒電極14に印加する補助交流電圧をそれぞれ調整する。

【00356】本実施例によれば、選択すべき質量範囲が不適切である場合も、不要なイオンと中性粒子を除去することができ、より高分解能に、かつ、より高いS/N比で、質量分析を行うことができる。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、イオン化された試料とともに中性分子が偏向・質量分離選択部に供給されても、イオンビームは偏向・質量分離選択部で偏向され、かつ、質量選択されたイオンと中性分子とが分離されるから、選択されたイオンと中性分子とが分離され、イオントラップ型質量分析部で質量分析されるべき試料イオンの濃度を高めることができるので、多量の不要なイオンによる低分解能化及び中性分子によるノイズの発生などの悪影響を受けずに、より高分解能に、かつ、より高いS/N比で、質量分析を行うことができる。

【0058】また、偏向・質量分離選択部が、同じ方向に湾曲している4つの棒電極を有することにより、選択されたイオンと中性分子とを分離することができる。

【0059】また、棒電極には高周波電圧から高周波電圧を印加して、棒電極間に四重極電界を形成する。高周波電圧が直流成分を持たないものである場合は、交流電圧の振および周波数に基づいて求められる質量数対電荷比以下のイオンが棒電極間から除去される。高周波電圧が直流成分と交流成分を有する場合は、直流電圧の大きさと交流電圧の振および周波数とに基づいて求められる質量数対電荷比の範囲のイオンが棒電極間から除去され、高周波電圧が2つの交流成分を有する場合は、質量分析すべきイオンの質量範囲に点在する不要イオンを排除することができる。

【0060】また、偏向電極でイオンビームを偏向して中性粒子を除去でき、4つの平行な棒電極でイオンを選択してもよい。偏向電極に湾曲した八重極電極を用いると、イオンビームの偏向によるイオン損失を少なくでき、より高感度の質量分析ができる。

【0061】また、4つの平行な棒電極の組を複数用いて、各電極間の中心軸が交差するように直列に配置すれば、選択すべき質量範囲が不連続である場合も、不要なイオンと中性粒子を除去することができる。

【符号の説明】

【図1】第1の実施例のイオントラップ型質量分析装置の概略図。

【図2】イオントラップ型質量分析部5を示す図。

【図3】イオントラップ電極間の安定領域を示す図。

【図4】偏向・質量選択部10の偏向四重極電極系11を示す図。

【図5】平行な4本の棒電極14を有する四重極電極系13を示す図。

【図6】四重極電極系13の棒電極14間の安定領域を示す図。

【図7】偏向四重極電極系11におけるイオンの軌道解析の例を示す図。

【図8】偏向四重極電極系11の棒電極12間の安定領域を示す図。

【図9】既存の装置と本実施例との比較図。

【図10】第2の実施例における偏向四重極電極系11の棒電極15を示す図。

【図11】第3の実施例における偏向四重極電極系11の棒電極12を示す図。

【図12】第3の実施例における偏向四重極電極系11の安定領域を示す図。

【図13】第3の実施例において得られるマススペクトルを示す図。

【図14】第3の実施例における偏向四重極電極系11の安定領域を示す図。

【図15】第4の実施例のイオントラップ型質量分析装置の概略図。

【図16】第4の実施例における偏向四重極電極系11の棒電極12を示す図。

【図17】第4の実施例における偏向四重極電極系11の安定領域を示す図。

【図18】第5の実施例における偏向・質量選択部10を示す図。

【図19】第6の実施例における偏向・質量選択部10を示す図。

【図20】第6の実施例における偏向・質量選択部10の他の例を示す図。

【図21】第7の実施例における偏向・質量選択部10を示す図。

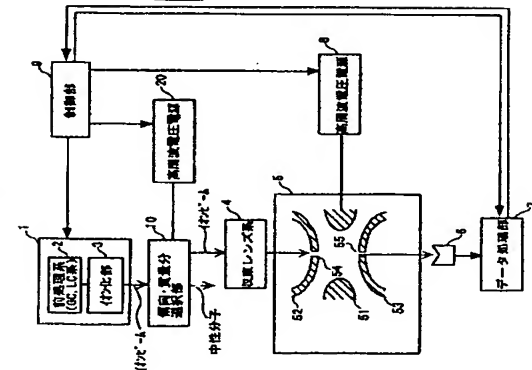
【図22】第7の実施例における偏向・質量選択部10の他の例を示す図。

【図23】第8の実施例における偏向・質量選択部10を示す図。

【図24】第8の実施例における四重極電極系11の安定領域を示す図。

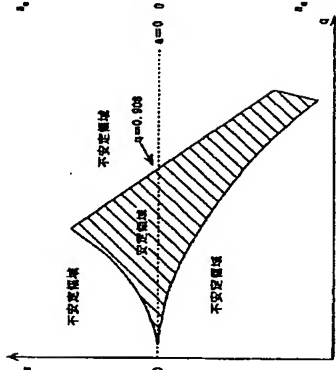
【図1】

図1



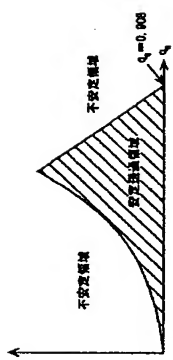
【図3】

図3

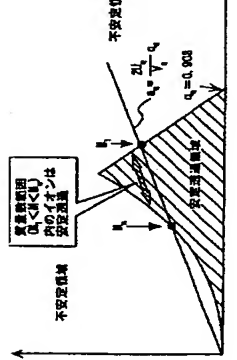


【図6】

図6



【図12】



【図4】

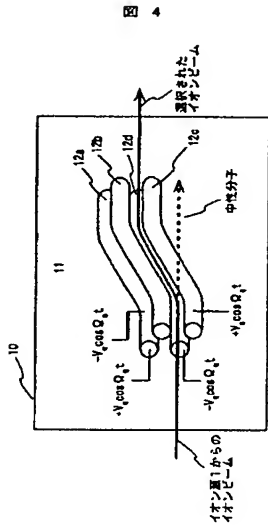


図 4

【図5】

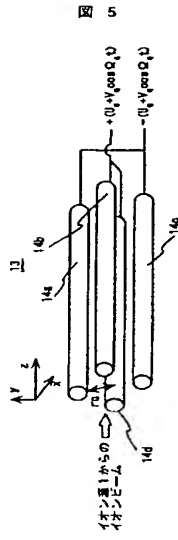


図 5

【図7】

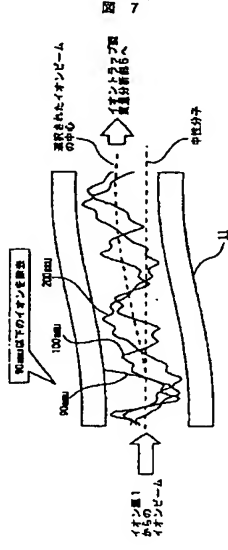
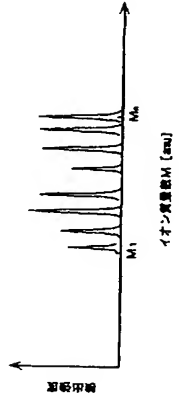


図 7

【図13】

図 13



【図8】

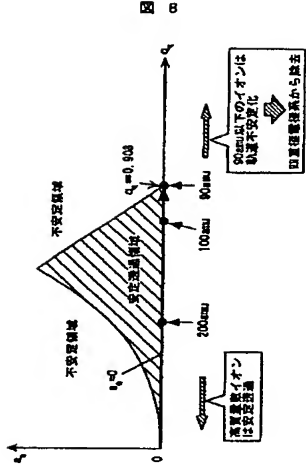


図 8

【図9】

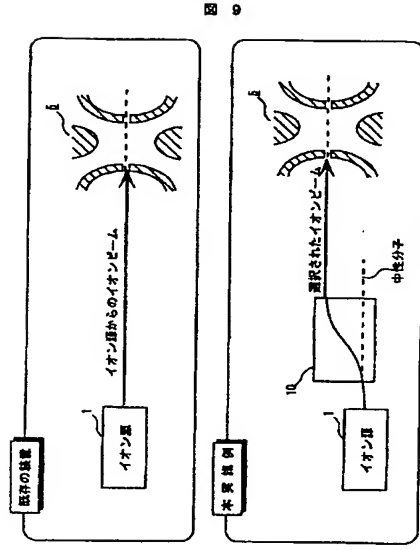
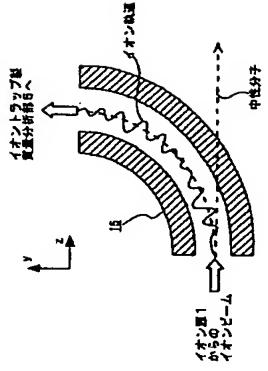


図 9

【図10】

図 10



【图 1-1】



【15】



[22]



【图 17】



【图 18】



【例 6】



【図19】

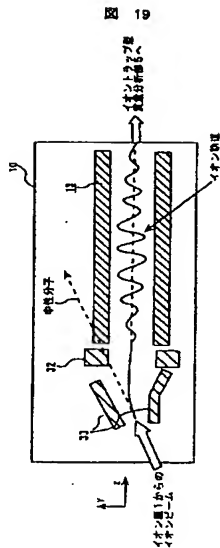


図 19

【図23】

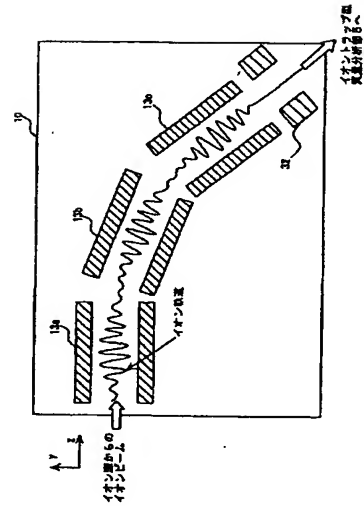


図 23

【図24】

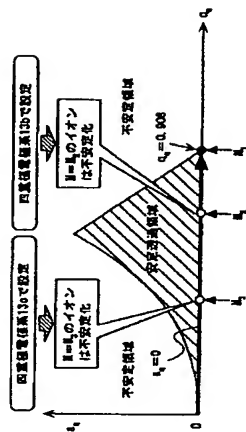


図 24

【図21】

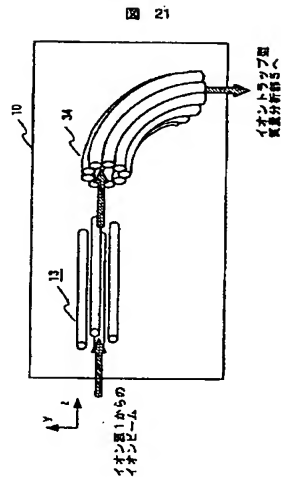


図 21

【図20】

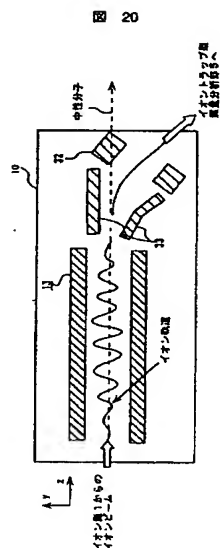


図 20

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	チャート (参考)
G 01 N 30/72		G 01 N 30/72	C
H 01 J 49/06		H 01 J 49/06	
(72) 発明者	中島 文彦	(72) 発明者	加藤 規昭
	茨城県ひたちなか市大字市毛882番地 株 式会社日立製作所計測器事業部内		茨城県ひたちなか市大字市毛882番地 株 式会社日立製作所計測器事業部内
			Fターム(参考) 5C038 FF07 FF10 JJ02 JJ06 JJ09 JJ11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243347

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

H01J 49/42

G01N 27/62

G01N 30/72

H01J 49/06

(21)Application number : 11-039747

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 18.02.1999

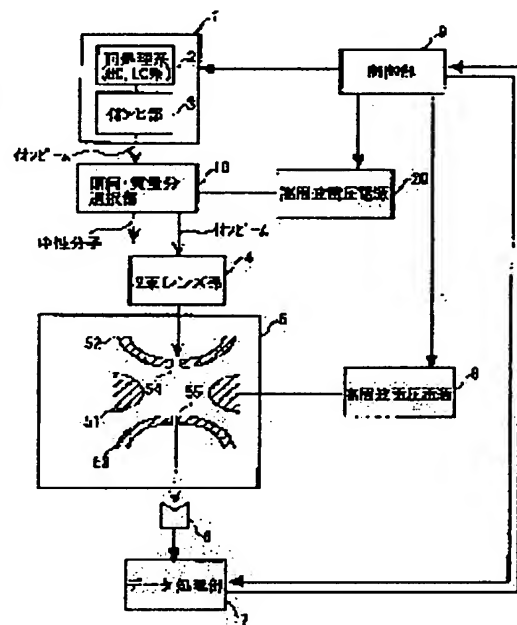
(72)Inventor : YOSHINARI KIYOMI
OSE YOICHI
NAKAJIMA FUMIHIKO
KATO YOSHIKI

(54) ION TRAP TYPE MASS SPECTROMETER AND ION TRAP MASS SPECTROMETRY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase ion concentration of a sample and to make mass spectrometry with high resolution and a high S/N ratio by deflecting an ion beam containing the ionized sample, and feeding the ion beam containing ions with the selected mass to an ion trap type mass spectrometric section.

SOLUTION: A mixed sample subject to mass spectrometry is component-separated by a preprocessing system 2, the mixed sample and a solvent are ionized by an ionization section 3, unnecessary ions and neutral molecules are removed by a deflection mass selection section 10, and the mixed sample is fed to an ion trap type mass spectrometric section 5 through a focusing lens system 4. The mass spectrometric section 5 is composed of a ring electrode 51 and end cap electrodes 52, 53 facing each other across the ring electrode 51, and a DC voltage and a high-frequency voltage are applied between the electrodes from a high-frequency voltage power supply 8 to form the quadrupole electric field between the electrodes. An ion beam from the focusing lens system 4 is fed between the ring electrode 51 and the end cap electrodes 52, 53 through a center port 13, is captured by the quadrupole electric field, and is detected by a detector 6 through a center port 55, then a mass spectrum is obtained as the final analysis result.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the ion trap mold mass spectroscope which has the ion trap mold mass analysis section which catches an ion beam by quadrupole electric field, and carries out mass separation of the caught ion The deflection and the mass discontinuous-selection section which deflects the ion beam containing the ionized sample, and chooses the mass of ion The ion trap mold mass spectroscope characterized by supplying the ion beam containing the ion which prepared for the preceding paragraph of said ion trap mold mass analysis section, and was chosen in said deflection and mass discontinuous-selection section to said ion trap mold mass analysis section.

[Claim 2] Said deflection and mass discontinuous-selection section are the ion trap mold mass spectroscope of claim 1 which has four pin electrodes and is characterized by said four pin electrodes curving in the same direction.

[Claim 3] The ion trap mold mass spectroscope of claim 2 characterized by having the RF generator which impresses high-frequency voltage to said pin electrode.

[Claim 4] Said high-frequency voltage is the ion trap mold mass spectroscope of claim 3 characterized by being the superposition electrical potential difference of high-frequency voltage and direct current voltage.

[Claim 5] Said high-frequency voltage is the ion trap mold mass spectroscope of claim 3 characterized by being the superposition electrical potential difference of two high-frequency voltage from which a frequency differs.

[Claim 6] Said deflection and mass discontinuous-selection section are the ion trap mold mass spectroscope of claim 1 characterized by having the deflecting electrode which deflects said ion beam, and four parallel pin electrodes.

[Claim 7] Said deflecting electrode is the ion trap mold mass spectroscope of claim 6 characterized by being the curved octopole electrode.

[Claim 8] Said deflection and mass discontinuous-selection section are the ion trap mold mass spectroscope of claim 1 characterized by having arranged each class at the serial so that it may have four parallel pin electrodes two or more sets and the inter-electrode medial axis of each class may cross.

[Claim 9] The ion trap mass-analysis approach of carrying out the ion beam included in said ion which has the deflection selection step which deflects the ion beam containing the sample ionized by quadrupole electric field in the ion trap mass-analysis approach of having the capture step which catches an ion beam, and the step which carry out the mass separation of the caught ion, and chooses the mass of ion, and was chosen at said deflection selection step after said deflection selection step being captured at said capture step as the description.

[Claim 10] It is the ion trap mass analysis approach of claim 9 which said deflection selection step has the step which impresses high-frequency voltage to four pin electrodes which are curving in the same direction based on the mass number pair charge ratio of the ion which should be chosen, and is characterized by said ion beam passing through between said four pin electrodes.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.***** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention supplies the solvent molecule and sample which were ionized to ion trap inter-electrode, and relates to the ion trap mold mass spectroscopy and ion trap analytical method which analyze the mass of ion to high sensitivity.

[0002]

[Description of the Prior Art] When carrying out mass analysis of the mixture sample, highly precise analysis is attained by combining the preprocessor which carries out segregation of the mixture sample, and a mass spectrograph. Usually, a gas chromatograph, a liquid chromatograph, etc. are used as preprocessor. In the case of a gas chromatograph, in the case of inert gas and a liquid chromatograph, in the gas chromatograph and liquid chromatograph of preprocessor, the difference in adsorption power of as opposed to a sink and a stationary phase for a mixture sample has separated the mixture sample with the solvent into the column in which the stationary phase was put. The sample by which segregation was carried out by preprocessors, such as a gas chromatograph and a liquid chromatograph, is ionized before flowing into an ion trap mold mass spectrograph. At this time, a solvent molecule is ionized simultaneously, and what is not ionized but exists in inside with a neutral condition is produced. Since the solvent molecule of a neutral condition causes a noise at the time of detection, it is necessary to remove it.

[0003] It indicates JP,5-325882,A and JP,7-85834,A deflecting the ion beam in which a solvent molecule and a sample are contained using a deflecting electrode, supplying it to the mass analysis section, and removing the neutral molecule which is not deflected.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although a neutral molecule and ion are separable using the deflecting electrode of the above-mentioned conventional technique, there is no mass selectivity of ion and the ionized solvent molecule cannot be removed.

[0005] Since the solvent molecule and sample which were ionized are caught by ion trap inter-electrode together in the case of the conventional ion trap mold mass spectrograph, the consistency of the ion of ion trap inter-electrode space becomes large too much, resolution may fall, or a mass shift may occur, and the analysis engine performance may fall. In order to maintain and carry out mass analysis of the analysis engine performance, a limitation is in the number of the ion which can be caught to ion trap inter-electrode, and mass analysis of a lot of samples cannot be carried out at a time. Since the about 3-5 figures of the numbers of sample ion of number [especially] of the solvent molecules ionized when using a liquid chromatograph as preprocessor increase, it occupies a majority of ion with which solvent ion was caught by ion trap inter-electrode, and the problem it becomes impossible to supply to mass analysis the sample ion trap inter-electrode of a complement produces it.

[0006] Although unnecessary solvent ion may be immediately detached by mass and you may remove from ion trap inter-electrode after supplying the solvent molecule and sample which were ionized to ion trap inter-electrode, the solvent ion of the large quantity destabilized in this case adhering to the stanchion of an electrode etc., distorting ion trap inter-electrode electric field, and reducing the analysis engine performance is also considered.

[0007] the concentration of the sample ion which should carry out mass analysis of the object of this invention -- raising -- a high resolution -- and it is a higher S/N ratio and is in offering the ion trap mold mass spectroscopy and ion trap mass spectrometry which can perform mass analysis.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The ion beam in which the deflection and the mass discontinuous-selection section which deflects the ion beam containing the ionized sample, and chooses the mass of ion contain the ion with which the preceding paragraph of the ion trap mold mass analysis section was equipped, and which was chosen in a deflection and the mass discontinuous-selection section has the description of this invention of attaining the above-mentioned object in the ion trap mold mass analysis section being supplied. According to this description, even if a neutral molecule is supplied to a deflection and the mass discontinuous-selection section with the ionized sample, mass selection of the ion beam is deflected and made in a deflection and the mass discontinuous-selection section, but since a neutral molecule goes straight on in the direction which carried out incidence, the selected ion and the selected neutral molecule are separated. Only the ion beam containing the selected ion is supplied to the ion trap mold mass analysis section. low [by a lot of unnecessary ion], since the concentration of the sample ion by which mass analysis should be carried out in the ion trap mold mass analysis section can be raised -- resolution -- the ** which does not receive adverse effects, such as-izing and generating of the noise by the neutral molecule, -- more -- a high resolution -- and mass analysis can be performed by the higher S/N ratio.

[0009] Moreover, between pin electrodes, curved quadrupole electric field are formed along with the bow of a pin electrode by having four pin electrodes with which a deflection and the mass discontinuous-selection section are curving in the same direction. The ion beam supplied to a deflection and the mass discontinuous-selection section moves quadrupole electric field along with the bow of a pin electrode, and although mass selection is made, since a neutral molecule goes straight on in the direction which carried out incidence, it can separate the selected ion and the selected neutral molecule.

[0010] Moreover, high-frequency voltage is impressed to a pin electrode from an RF generator, and quadrupole electric field are formed between pin electrodes. When it is that in which high-frequency voltage does not have a dc component, the ion below the mass number pair charge ratio called for based on the amplitude and frequency of alternating voltage is removed from between pin electrodes. When high-frequency voltage has a dc component and an alternating current component, the ion of the range of a mass number pair charge ratio called for based on the magnitude of direct current voltage, the amplitude of alternating voltage, and a frequency is removed from between pin electrodes. When it has the alternating current component whose high-frequency voltage is two, the unnecessary ion with which the mass range of the ion which should be carried out mass analysis is dotted can be eliminated.

[0011] Moreover, an ion beam may be deflected with a deflecting electrode, a neutral particle can be removed, and ion may be chosen with four parallel pin electrodes. For example, if the octopole electrode which curved as a deflecting electrode is used, since the octopole electrode is excellent in the stability of ion transport, it can lessen ion loss by the deflection of an ion beam, and can perform mass analysis of high sensitivity more.

[0012] Moreover, if it arranges to a serial, using the group of four parallel pin electrodes two or more so that each inter-electrode medial axis may cross, an ion beam is deflected between each class, a neutral particle can be removed, ion is chosen by each class, or unnecessary ion is removed, and also when the mass range which should be chosen is discontinuous, unnecessary ion and an unnecessary neutral particle can be removed.

[0013]

[Embodiment of the Invention] (Example 1) The ion trap mold mass spectroscope which is the 1st example of this invention is explained. Drawing 1 is the schematic diagram of the ion trap mold mass spectroscope of this example. Before the ion trap mold mass spectroscope of this example performs mass analysis in the ion trap mold mass analysis section 5, they are a deflection and the mass selection section 10, and tends to obtain the analysis result of a high resolution and a high S/N ratio by raising the concentration of the sample ion which should remove and carry out mass analysis of unnecessary ion and an unnecessary neutral molecule.

[0014] The ion trap mold mass spectroscope of this example The mixture sample which is the object of mass analysis The gas chromatograph which carries out segregation (GC) and a liquid chromatograph Preprocessor 2, and the sample and solvents by which segregation was carried out, such as (LC) The focusing lens system 4 and the focusing lens system 4 which converge the ion beam supplied from the deflection and the mass selection section 10, and the deflection and the mass selection section 10 which remove unnecessary ion and an unnecessary neutral molecule from the ion beam in which the ionization

section 3 and the solvent molecule to ionize, and a sample are contained The mass separation of the sample ion contained in the ion beam which passed The ion trap mold mass analysis section 5 to perform, The ion detached by mass in the ion trap mold mass analysis section 5 It has RF generator 20 of the detector 6 to detect, the data-processing section 7 which processes the class and number of the detected ion, and ** a deflection and for mass selection section 10, the high-frequency-voltage power source 8 for ion trap mold mass analysis section 5, and the control section 9 that controls these actuation.

[0015] First, the ion trap mold mass analysis section 5 is explained. The ion trap mold mass analysis section 5 is shown in drawing 2 . The ion trap mold mass analysis section 5 is opposed so that the ring electrode 51 and it may be inserted, and it consists of two end cap electrodes 52 and 53. Direct current voltage U and high-frequency voltage Vcosomegat are impressed to each inter-electrode one from the high-frequency-voltage power source 8, and quadrupole electric field are built by inter-electrode space.

[0016] The ion beam which was detached by a deflection and mass in a deflection and the mass selection section 10, and passed the focusing lens system 4 passes along the main opening 13 of the end cap electrode 52, is supplied between the ring electrode 51 and the end cap electrodes 52 and 53, and is caught by quadrupole electric field.

[0017] The stability of the orbit of the ion caught by this quadrupole electric field becomes settled with a value and q value of (1) type. a value and q value are the ring electrode bore r0. It is given by the amplitude V of the direct current voltage U impressed to an electrode, and high-frequency voltage, the angular frequency omega of high-frequency voltage, and mass pair charge ratio m/Z of ion. here -- Z -- the valence of ion, and m -- mass and e -- base -- a charge is expressed.

[0018]

[Equation 1]

$$a = \frac{8 e U}{r_0^2 \Omega^2} \cdot \frac{Z}{m}, \quad q = \frac{4 e V}{r_0^2 \Omega^2} \cdot \frac{Z}{m} \quad \dots (1) \text{ 式}$$

[0019] Each ion supplied to ion trap inter-electrode has a value according to mass pair charge ratio m/Z (a, q), respectively.

[0020] The range of a and q to which ion has a stable orbit in drawing 3 in ion trap inter-electrode space (stable zone) is shown.

[0021] High-frequency voltage Vcosomegat When impressed by the ring electrode 51, since a value of each ion is set to 0 with direct current voltage U= 0, each ion will be located on q shaft which it is among [a= 0] stable zones. Each ion is q= 0 to q= 0.908 on q shaft to order, although the value of mass pair charge ratio m/Z is small from a large thing. It is located in the range of until. All the ion located on q shaft of a stable zone vibrates to stability in inter-electrode space, and is caught by inter-electrode. Then, the ion detached by mass is detected by the detector 6 through the main opening 55 of the end cap electrode 53, and a mass spectrum is obtained as a final analysis result.

[0022] Next, a deflection and the mass selection section 10 are explained.

[0023] The deflection quadrupole electrode system 11 of a deflection and the mass selection section 10 is shown in drawing 4 . The deflection quadrupole electrode system 11 has four pin electrodes 12a, 12b, 12c, and 12d, and it is carrying out the comparable bow of each pin electrode 12 in the same direction so that uniformly [each inter-electrode distance]. Four pin electrodes 12 are curving to serpentine [loose] so that the direction as for which the ion to the deflection quadrupole electrode system 11 carries out incidence, and the direction ion carries out [a direction] outgoing radiation from the deflection quadrupole electrode system 11 may become almost parallel. The superposition electrical potential difference (** (Uq+Vqcosomegaqt)) of the direct current voltage Uq and high-frequency voltage Vqcosomegaqt from which a sign differs with an adjacent pin electrode is impressed to four pin electrodes 12.

[0024] The electrical potential difference impressed to a pin electrode 12 is controlled by the control section 9. High-frequency-voltage**Vqcosomegaqt impressed to four pin electrodes 12 at this time A frequency is the high-frequency voltage Vcosomegat impressed to the ring electrode 51 of the ion trap mold mass analysis section 5. You may differ on a frequency and a theoretical target. however, the frequency of the high-frequency voltage impressed to the ring electrode 51 of the ion trap mold mass analysis section 5 and the frequency of the high-frequency voltage impressed to four pin electrodes 12 -- the same -- or if it sets up an integral multiple, 1 time for an integer, etc., since it branches and the

electrical potential difference impressed to the ring electrode 51 can be impressed also to the deflection quadrupole electrode system 11, duplication of a high-frequency-voltage power source is avoidable.

[0025] Four pin electrodes 15 of the deflection quadrupole electrode system 11 explain below the principle which can remove unnecessary ion and an unnecessary neutral molecule.

[0026] First, the fundamental quadrupole electric field made among four parallel pin electrodes 14 of the quadrupole electrode system 13 as shown in drawing 5 explain that mass selection of ion can be performed. Only the point which is not curving only differs from four pin electrodes 12 of the deflection quadrupole electrode system 11, and an inter-electrode distance and the inter-electrode electrical potential difference impressed of four pin electrodes 14a, 14b, 14c, and 14d are the same. If an electrical potential difference is impressed to four pin electrodes 14, quadrupole electric field will be built between pin electrodes 14.

[0027] It becomes settled whether ion penetrates the inside of this quadrupole electric field to stability with a value and q value which are given by (2) formulas. a value and q value are the mesial magnitude rq of two inter-electrode distance which is on the diagonal line with the square which four pin electrodes 14 make. It is given by the amplitude Vq of the direct current voltage Uq impressed to a pin electrode 14, and high-frequency voltage, angular-frequency omega q, and also mass pair charge ratio m/Z of ion. here -- Z -- the valence of ion, and m -- mass and e -- base -- a charge is expressed.

[0028]

[Equation 2]

$$a_q = \frac{8 e U_q}{r_q^2 \Omega_q^2} \circ \frac{Z}{m}, \quad q_q = \frac{4 e V_q}{r_q^2 \Omega_q^2} \circ \frac{Z}{m} \quad \dots (2) \text{ 式}$$

[0029] Each ion supplied between pin electrodes 15 has a value according to mass pair charge ratio m/Z (aq, qq), respectively.

[0030] aq in case ion penetrates between pin electrodes 14 to stability at drawing 6, and the range of qq (stable transparency field) are shown. Although each ion is located in the aq-qq flat surface of drawing 6 with the value of (aq, qq) and the ion of a stable transparency field penetrates between pin electrodes 14 to stability, an orbit destabilizes the ion besides a stable zone and it cannot penetrate between pin electrodes 14.

[0031] If only high-frequency-voltage**Vqcosomegaqt is impressed to a quadrupole electrode, it is aq of each ion at Uq=0. Since a value is set to 0, each ion will be located on qq shaft which is aq=0 among stable zones. From what has the large value of mass pair charge ratio m/Z, although each ion is small, it is located on q shaft at order in the direction where q= 0 to q becomes large. Since it is the range from q= 0 to qq=0.908, the stable zone on q shaft is qq beyond qq=0.908. All ion with a value, i.e., the ion with mass number pair charge ratio m/Z below the mass number pair charge ratio equivalent to qq=0.908, cannot penetrate between pin electrodes 14.

[0032] Therefore, qq of unnecessary ion Electrical-potential-difference**Vqcosomegaqt impressed to a pin electrode 14 so that a value may come outside a stable transparency field By adjusting, unnecessary ion is removable. Thus, between pin electrodes can be made to penetrate selectively according to mass pair charge ratio m/Z of ion by adjusting electrical-potential-difference**Vqcosomegaqt impressed to the pin electrode 14 of the quadrupole electrode system 13.

[0033] Electrical-potential-difference**Vqcosomegaqt impressed to the pin electrode 12 shown in drawing 4 also by this example Mass selection of the ion same with having adjusted and mentioned above can be performed. Moreover, the quadrupole electric field made between the pin electrodes 12 of the deflection quadrupole electrode system 11 are curving along with the curved pin electrode 12. Although the selected ion is deflected by curved quadrupole electric field, and meets and moves between pin electrodes 12 and outgoing radiation is carried out from the deflection quadrupole electrode system 11, since a neutral molecule goes straight on in the direction which carried out incidence, it is separated with the selected ion. Therefore, a neutral molecule is removed and only the selected ion is conveyed to the ion trap mold mass analysis section 5.

[0034] To drawing 7, solvent molecules are 90amu(s). Below, it is 90amu. The example of the orbital analysis of the ion in the deflection quadrupole electrode system 11 at the time of using the ion of the following mass numbers as unnecessary ion is shown. High-frequency-voltage**Vqcosomegaqt was set up so that it might be equivalent to (0, 0.908) of drawing 8 in (aq, qq) of the unnecessary ion of 90amu(s).

[0035] According to the analysis result of drawing 7, it is 90amu. Although it becomes unstable [the following unnecessary ion] and is removed from the deflection quadrupole electrode system 11, to high mass number ion, it has passed from it to stability. Moreover, it has turned at the medial axis of the ion trajectory which passed to stability in accordance with the configuration of the curved pin electrode 12, and the ion passed to stability can advance to the ion trap mold mass analysis section 5. However, since a neutral molecule goes straight on, without deviating by quadrupole electric field, it cannot advance to the ion trap mass analysis section 5.

[0036] therefore, low [by a lot of unnecessary ion], since according to the ion trap mold mass spectroscopy of this example unnecessary ion and an unnecessary neutral molecule can be removed and the concentration of the sample ion which should be carried out mass analysis can be raised by the deflection quadrupole electrode system 11 -- resolution -- the ** which does not receive adverse effects, such as--izing and generating of the noise by the neutral molecule, -- more -- a high resolution -- and mass analysis can be performed by the higher S/N ratio.

[0037] moreover, by the deflection quadrupole electrode system 11 explained by this example Before and after an ion beam passes the deflection quadrupole electrode system 11, since the beam travelling direction is almost parallel As shown in drawing 9, it can respond easily only by shifting a shaft and installing a deflection and the mass selection section 10 of this example also to the existing equipment the direction as for which ion carries out incidence from the ion source, and whose shaft of the ion trap mold mass analysis section 5 and the gap electrodes 52 and 53 correspond.

[0038] (Example 2) Next, the 2nd example of this invention is explained. In this example, in the deflection quadrupole electrode system 11 of a deflection and the mass selection section 10, as shown in drawing 10, the pin electrode 15 incurvated so that the direction of incidence and the direction of outgoing radiation of an ion beam might differ from each other was used. However, the pin electrode 15 has incurvated the pin electrode 12 so that inter-electrode distance may not change, and so that the direction of incidence and the direction of outgoing radiation of an ion beam may make about 90 degrees. Thus, if the pin electrode 12 is incurvated, it is separable with the selected ion also to the neutral molecule which carries out incidence to the deflection quadrupole electrode system 11 with various include angles.

[0039] according to this example -- a neutral molecule -- more -- being removable -- more -- a high resolution -- and mass analysis can be performed by the higher S/N ratio.

[0040] (Example 3) The 3rd example of this invention is explained. In this example, as shown in drawing 11, not only the high-frequency voltage $V_{q\cos\omega_{qt}}$ but the direct current voltage U_q ($U_q \neq 0$) impresses the electrical potential difference impressed to the pin electrode 12 of the deflection quadrupole electrode system 11. (2) By the formula, the point (aq, qq) of ion is located in a line on the straight line of $aq=2 U_{qq}/V_q$ of drawing 12. This $aq=2 U_{qq}/V_q$ Only the ion which corresponds in the field where a stable transparency field laps with a straight line passes through the inside of a quadrupole electrode to stability, an orbit destabilizes the other ion kind and it is removed. If the mass range of the ion which passed through the inside of a quadrupole electrode to stability is set to M_1 [amu] - M_n [amu], the mass spectrum eventually obtained in the ion trap mold mass analysis section 5 will be restricted within the limits of M_1 [amu] - M_n [amu], as shown in drawing 13.

[0041] therefore, the case where the mass range of the ion which should be carried out mass analysis is known -- a upper limit and a lower limit -- corresponding (aq, qq) -- what is necessary is just to adjust electrical-potential-difference ** ($U_q+V_{q\cos\omega_{qt}}$) impressed to a pin electrode 12, as it is in a stable zone

[0042] Moreover, as shown in drawing 14, $U_q+V_{q\cos\omega_{qt}}$ is adjusted so that the straight line of $aq=2 U_{qq}/V_q$ may cross near the top-most vertices of a stable transparency field. Thus, mass pair charge ratio value M_0 which corresponds near the top-most vertices of a stable transparency field by drawing 14 when an electrical potential difference is impressed to a pin electrode 12 The ion which it has carries out the stable transparency of the quadrupole inter-electrode, and all the other ion is removed. Moreover, a neutral molecule is removed from the deflection quadrupole electrode system 11 like the 1st example. Therefore, mass pair charge ratio value M_0 Incidence only of the ion which it has will be carried out into the ion trap mold mass analysis section 4, and a trap will be carried out to ion trap inter-electrode, and it will carry out stable oscillation.

[0043] since the selection range of ion can be limited [according to this example] more in addition to

the effectiveness by the 1st example -- more -- a high resolution -- and mass analysis can be performed by the higher S/N ratio.

[0044] (Example 4) Next, the ion trap mold mass spectroscope which is the 4th example of this invention is explained. The schematic diagram of the ion trap mold mass spectroscope of this example is shown in drawing 15. The ion trap mold mass spectroscope of this example establishes the auxiliary alternating-voltage power source 21 for deflection quadrupole electrode system 11, and differs from the ion trap mold mass spectroscope (drawing 1) of the 1st example in the place which impresses $V_{qcos\omega t} + v_{q'}cos\omega t$ to the pin electrode 15 of the deflection quadrupole electrode system 11. The auxiliary alternating-voltage power source 21 is controlled by the control section 9.

[0045] A natural-frequency frequency changes with values of the mass pair charge ratio of ion within a quadrupole electrode as well as the inside of an ion trap electrode. Therefore, as shown in drawing 16, it is auxiliary alternating-voltage $v_{q'}cos\omega t$ to a pin electrode 12. By impressing and generating auxiliary alternating current electric field between pin electrodes 12, specific ion can be made into a resonance state and it can remove from between pin electrodes 12. For example, it is auxiliary alternating-voltage $v_{q'}cos\omega t$ so that only this unnecessary ion ($M=Ms$) may resonate, when mass within the limits of the ion which should be carried out mass analysis is dotted with unnecessary ion ($M=Ms$), as shown in drawing 17. If it adjusts, this unnecessary ion can be eliminated.

[0046] (Example 5) Next, the 5th example of this invention is explained. In this example, the quadrupole electrode system 13 shown in a deflection and the mass selection section 10 at drawing 18, and the decelerating electrode 31 installed in incidence opening of the quadrupole electrode system 13 and the convergent-lens system 32 are used. The quadrupole electrode system 13 has four parallel pin electrodes 14 explained by drawing 5 of the 1st example.

[0047] If incidence of the ion is carried out so that the medial axis of a pin electrode 15 may be intersected, a decelerating electrode 31 and the convergent-lens system 32 will slow down and converge an ion beam. The ion beam which it slowed down and converged enters between pin electrodes 14, and the selected ion passes the quadrupole electrode system 13. Since a neutral particle goes straight on, without being influenced of a decelerating electrode 31 and the convergent-lens system 32, it is removed from the quadrupole electrode system 13.

[0048] According to this example, four pin electrodes 14, a decelerating electrode 31, and the convergent-lens system 32 are installed, and since the mass of ion can be chosen only by carrying out incidence of the ion beam so that the shaft of the quadrupole electrode system 13 may be intersected, a deflection and the mass selection section 10 can be manufactured easily.

[0049] (Example 6) Next, the 6th example of this invention is explained. In this example, as shown in a deflection and the mass selection section 10 at drawing 19, the deflecting electrode 33 installed by incidence opening of the quadrupole electrode system 13 and the quadrupole electrode system 13 and the convergent-lens system 32 are used. The quadrupole electrode system 13 has four parallel pin electrodes 14.

[0050] If incidence of the ion is carried out to a deflecting electrode 33, an ion beam will be deflected by the deflection electric field which a deflecting electrode 33 builds, and it will converge by the convergent-lens system 32 by it. The deflected ion beam enters between pin electrodes 15, and the selected ion passes the quadrupole electrode system 13. Since a neutral particle goes straight on, without being influenced of the deflection electric field which a deflecting electrode 33 builds, it is removed from the quadrupole electrode system 13. Moreover, as shown in drawing 20, a deflecting electrode 33 and the convergent-lens system 32 may be installed in outgoing radiation opening of the quadrupole electrode system 13. Mass selection of the ion which carried out incidence between the pin electrodes 14 of the quadrupole electrode system 13 is made between pin electrodes 14, and a neutral molecule is removed by the deflecting electrode 33 after that.

[0051] According to this example, since four parallel pin electrodes 14, a deflecting electrode 33, and the convergent-lens system 32 can be used, a deflection and the mass selection section 10 can be manufactured easily.

[0052] (Example 7) Next, the 7th example of this invention is explained. In this example, multipole electrodes, such as the quadrupole electrode system 13 and the deflection octpole electrode system 34, are used for a deflection and the mass selection section 10. In this example, the mass of an ion beam is chosen by the quadrupole electrode system 13 in which mass selectivity is excellent, the deflection octpole electrode system 34 is incurvated as shown in drawing 21, and an ion beam is deflected. Since

the deflection octopole electrode system 34 is excellent in the stability of ion transport, ion follows the bow of an electrode etc. and it is deflected to stability. Moreover, as shown in drawing 22, reverse is sufficient as the sequence of mass selection by the quadrupole electrode system 13, and the beam deflection in the deflection octopole electrode system 34.

[0053] According to this example, by making mass selection of the ion beam by the quadrupole electrode system 13, and making stability deflect an ion beam by the deflection octopole electrode system 34, ion loss by the deflection of an ion beam is lessened, and mass analysis of high sensitivity can be performed more.

[0054] (Example 8) Next, the 8th example of this invention is explained. In this example, as shown in drawing 23, two or more quadrupole electrode systems 13 which change from four parallel pin electrodes 14 to a deflection and the mass selection section 10 are used. The 4-fold each pole electrode system 13 is installed so that each medial axis may cross. Mass selection is made by the 4-fold each pole electrode system 13, and an ion beam is deflected between the adjacent quadrupole electrode systems 13. A neutral molecule is removed between the adjacent quadrupole electrode systems 13.

[0055] Moreover, unnecessary ion which is different by the 4-fold each pole electrode system 13 can also be removed, and the ion of the range of the mass pair charge ratio limited more can be chosen. When the ion whose mass pair charge ratio M is less than $[M1]$, the ion which is $M2$ ($M1 < M2$), and the ion which is $M3$ ($M1 < M3$) are contained as unnecessary ion in the sample, for example, by quadrupole electrode system 25—a $M1$ Remove the ion of the following mass pair charge ratios, and auxiliary alternating voltage is impressed to quadrupole electrode system 25—b. $M=M2$ The ion of a mass pair charge ratio is removed, and auxiliary alternating voltage is impressed to quadrupole electrode system 25—c, and it is $M=M3$. What is necessary is just to remove the ion of a mass pair charge ratio (refer to drawing 24). In order to remove unnecessary ion which is different by the 4-fold each pole electrode system 13, the auxiliary alternating voltage impressed to a pin electrode 14 by the 4-fold each pole electrode system 13 is adjusted, respectively.

[0056] since unnecessary ion and an unnecessary neutral particle can be removed also when the mass range which should be chosen is discontinuous according to this example — more — a high resolution — and mass analysis can be performed by the higher S/N ratio.

[0057] [Effect of the invention] According to this invention, even if a neutral molecule is supplied to a deflection and the mass discontinuous—selection section with the ionized sample, mass selection of the ion beam is deflected and made in a deflection and the mass discontinuous—selection section, but since a neutral molecule goes straight on in the direction which carried out incidence and it can raise the concentration of the sample ion by which the selected ion and the selected neutral molecule should be separated and mass analysis should be carried out in the ion trap mold mass analysis section low [by a lot of unnecessary ion] — resolution — the ** which does not receive adverse effects, such as—izing and generating of the noise by the neutral molecule, — more — a high resolution — and mass analysis can be performed by the higher S/N ratio.

[0058] Moreover, a deflection and the mass discontinuous—selection section can separate the selected ion and the selected neutral molecule by having four pin electrodes which are curving in the same direction.

[0059] Moreover, high—frequency voltage is impressed to a pin electrode from an RF generator, and quadrupole electric field are formed between pin electrodes. When it is that in which high—frequency voltage does not have a dc component, the ion below the mass number pair charge ratio called for based on ** and the frequency of alternating voltage is removed from between pin electrodes. When high—frequency voltage has a dc component and an alternating current component, the ion of the range of a mass number pair charge ratio called for based on ** and the frequency of the magnitude of direct current voltage and alternating voltage is removed from between pin electrodes. When it has the alternating current component whose high—frequency voltage is two, the unnecessary ion with which the mass range of the ion which should be carried out mass analysis is dotted can be eliminated.

[0060] Moreover, an ion beam may be deflected with a deflecting electrode, a neutral particle can be removed, and ion may be chosen with four parallel pin electrodes. If the octopole electrode which curved to the deflecting electrode is used, ion loss by the deflection of an ion beam can be lessened, and mass analysis of high sensitivity can be performed more.

[0061] Moreover, if it arranges to a serial, using the group of four parallel pin electrodes two or more so

that each inter-electrode medial axis may cross, also when the mass range which should be chosen is discontinuous, unnecessary ion and an unnecessary neutral particle can be removed.

[Translation done.]